

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000058080 A

(43) Date of publication of application: 25 . 02 . 00

(51) Int. Cl. H01M 8/02

(21) Application number: 10228395

(22) Date of filing: 12 . 08 . 98

(71) Applicant: MITSUBISHI MATERIALS CORP

(72) Inventor: NOGUCHI MASATOSHI

(54) SEPARATOR FOR FUEL CELL AND  
MANUFACTURE THEREOF

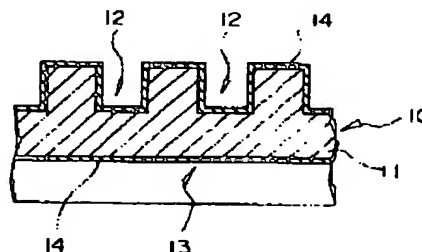
(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce the weight of a fuel cell, while securing the sufficient mechanical strength, improve the conductivity and corrosion resistance under the operating environment of the fuel cell by forming a protecting layer in a surface of a board of the aluminum alloy or the magnesium alloy.

**SOLUTION:** A board 11 of the aluminum alloy or the magnesium alloy having flow grooves 12, 13 is integrally formed by die-casting method, and a surface thereof is evenly formed into a protective layer 14 through electroless plating method. This separator 10 is arranged in both surfaces of the solid high molecular electrolyte through a platinum electrode, and when the air as an oxidant and hydrogen as the fuel are made to flow in both the flow grooves 12, 13, the electrolyte reacts with them so as to generate electricity, and at the same time, steam is generated in the air side flow groove 12. Since a protective layer 14 having corrosion resistance and high conductivity is provided in both surfaces of the board 11, corrosion of the board 11 is prevented, and the surface of the board 11 will not form into an oxide film. Consequently, since the board 11 of the aluminum alloy or the magnesium alloy is used, weight is reduced, and while mechanical strength is

sufficiently secured, corrosion resistance of the board 11 is improved by the protective layer 14, and stabilized use over a long term is realized.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



Japanese Unexamined Patent No. 2000-58080

Laid-open on: February 25, 2000

Application No. Hei-10-228395

Filed on: August 12, 1998

[WHAT IS CLAIMED IS:]

[Claim 1] A separator for a fuel cell provided with a fluid passage at the surface of a substrate, wherein

a protective layer is formed on the surface of the substrate which is formed from an aluminum alloy or magnesium alloy.

[Claim 2] A separator for a fuel cell according to Claim 1, wherein the protective layer is formed on the fluid passage side surface of an oxidizer.

[Claim 3] A separator for a fuel cell according to Claim 1 or 2, wherein the protective layer is formed from carbon, and the thickness of the protective layer is 1 through 10 $\mu$ m.

[Claim 4] A separator for a fuel cell according to Claim 1 or 2, wherein the protective layer is formed from silicon carbide, and the thickness of the protective layer is 0.05 through 0.3 $\mu$ m.

[Claim 5] A separator for a fuel cell according to Claim 1 or 2, wherein the protective layer is formed from nickel, chromium, or tin, and the thickness of the protective layer is 5 through 50 $\mu$ m.

[Claim 6] A manufacturing method for a separator for a fuel cell which has a fluid passage at a substrate, wherein

a protective layer is formed on the surface of the substrate which is formed from an aluminum alloy or magnesium alloy.

[Claim 7] A manufacturing method for a separator for a fuel cell according to Claim 6, wherein the substrate is formed from an aluminum alloy or

magnesium alloy, and the fluid passage is formed at the substrate by means of die casting, machining, or etching.

[Claim 8] A manufacturing method for a separator for a fuel cell according to Claim 6 or 7, wherein the protective layer is formed by coating carbon by 1 through 10 $\mu$ m by means of sputtering, CVD method, or vapor depositing.

[Claim 9] A manufacturing method for a separator for a fuel cell according to Claim 6 or 7, wherein the protective layer is formed by coating silicon carbide by 0.05 through 0.3 $\mu$ m by means of sputtering, CVD method, or vapor depositing.

[Claim 10] A manufacturing method for a separator for a fuel cell according to Claim 6 or 7, wherein the protective layer is formed by coating nickel, chromium, or tin by 5 through 50 $\mu$ m by means of plating.

[Effects of the Invention] In the separator for a fuel cell having a fluid passage at the surface of the substrate according to Claim 1 of the invention, since a protective layer is formed from an aluminum alloy or magnesium alloy on the surface of the substrate, the substrate surface does not corrode and is securely protected by this protective layer even under an operating environment of the fuel cell. Therefore, the separator is lightweight which is most suitable for mounting in a vehicle, wherein sufficient mechanical strength can be secured, damage such as cracks do not occur, conductivity and corrosion resistance are excellent, and the separator can be stably used for a long period of time.

(19) 日本国特許庁 (J P)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-58080

(P 2 0 0 0 - 5 8 0 8 0 A)

(43) 公開日 平成12年2月25日(2000.2.25)

(51) Int. Cl. 7

H01M 8/02

識別記号

F I

H01M 8/02

テーマコード (参考)

B 5H026

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平10-228395

(22) 出願日 平成10年8月12日(1998.8.12)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 野口 昌利

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 三

菱マテリアル株式会社内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外9名)

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB00 BB04 BB06 CC03

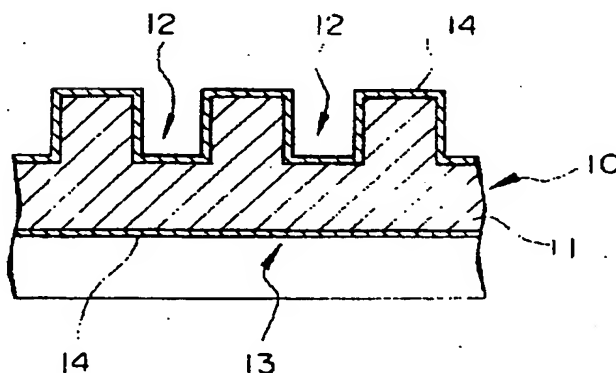
EE02 EE05 EE14 HH03

(54) 【発明の名称】 燃料電池用セパレータおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 軽量で車載用として最適な上に、十分な機械的強度を確保することができ、割れ等の損傷を生じることがなく、しかも燃料電池の作動環境下で、導電性とともに耐食性に優れ、長期間にわたって安定して使用することができる燃料電池用セパレータおよびその製造方法の提供。

【解決手段】 アルミニウム合金またはマグネシウム合金からなる基板11の表面に形成された保護層14によって、燃料電池の作動環境下においても、腐食することがなく、基板11の表面が確実に保護される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の表面に流体通路を有してなる燃料電池用セパレータであって、アルミニウム合金またはマグネシウム合金からなる基板の表面に保護層が形成されたことを特徴とする燃料電池用セパレータ。

【請求項2】 保護層が酸化剤の流体通路側の表面に形成されたことを特徴とする請求項1記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項3】 保護層がカーボンからなり、上記保護層の厚さが1～10 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項4】 保護層が炭化ケイ素からなり、上記保護層の厚さが0.05～0.3 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項5】 保護層がニッケル、クロムまたはスズからなり、上記保護層の厚さが5～50 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項6】 基板の表面に流体通路を有してなる燃料電池用セパレータの製造方法であって、アルミニウム合金またはマグネシウム合金からなる基板の表面に保護層を形成することを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項7】 基板が、アルミニウム合金またはマグネシウム合金にダイカスト法、機械加工またはエッチングにより流体通路を形成することを特徴とする請求項6記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項8】 保護層が、スパッタリング法、CVD法または蒸着法によりカーボンを1～10 $\mu$ m被覆形成することを特徴とする請求項6または7記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項9】 保護層が、スパッタリング法、CVD法または蒸着法により炭化ケイ素を0.05～0.3 $\mu$ m被覆形成することを特徴とする請求項6または7記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項10】 保護層が、メッキ法によりニッケル、クロムまたはスズを5～50 $\mu$ m被覆形成することを特徴とする請求項6または7記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば、電気自動車に搭載するような固体高分子型燃料電池に用いられるセパレータおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、燃料電池用セパレータとしては、特開昭60-241658号公報に記載のステンレス鋼を使用したものやニッケル合金を使用したものが知られている。この特開昭60-241658号公報に記載の

セパレータ1は、図2に示すように、酸化剤室2およびこの酸化剤室2に設けた集電用突起3と、燃料室4およびこの燃料室4に設けた集電用突起5とを有し、かつステンレス板を用いている。そして、これらのセパレータ1の間にはアノード6、電解質7およびカソード8が設けられて単位電池が構成されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記従来のステンレス鋼やニッケル合金を用いたセパレータにあっては、耐食性がよく、しかも機械的強度に優れ、外力が加わっても割れるようなことがない反面、重量が重いという問題がある。この重量が重いという問題は、車載用として使用される場合には、重大な問題であり、より軽量である必要がある。この点に関して、カーボン（黒鉛）を機械加工したセパレータが知られている。このカーボン製のセパレータにあっては、軽量で、かつ耐食性に優れるが、加工中、組立中あるいは使用中に割れやすいという問題がある。また、アルミニウム合金またはマグネシウム合金製のセパレータが考えられるが、このセパレータにおいては、軽量で、かつ割れることがない反面、燃料電池の作動環境下では、水蒸気雰囲気なので、耐食性の点で問題があり、使用されていない。

【0004】 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、軽量で車載用として最適な上に、十分な機械的強度を確保することができ、割れ等の損傷を生じることがなく、しかも燃料電池の作動環境下で、導電性とともな耐食性に優れ、長期間にわたって安定して使用することができる燃料電池用セパレータおよびその製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の請求項1は、基板の表面に流体通路を有してなる燃料電池用セパレータであって、アルミニウム合金またはマグネシウム合金からなる基板の表面に保護層が形成されたものである。本発明の請求項2は、保護層が酸化剤の流体通路側の表面に形成されたものである。本発明の請求項3は、保護層がカーボンからなり、上記保護層の厚さが1～10 $\mu$ mであるものである。本発明の請求項4は、保護層が炭化ケイ素からなり、上記保護層の厚さが0.05～0.3 $\mu$ mである。本発明の請求項5は、保護層がニッケル、クロムまたはスズからなり、上記保護層の厚さが5～50 $\mu$ mである。本発明の請求項6は、基板の表面に流体通路を有してなる燃料電池用セパレータの製造方法であって、アルミニウム合金またはマグネシウム合金からなる基板の表面に保護層を形成するものである。本発明の請求項7は、基板が、アルミニウム合金またはマグネシウム合金にダイカスト法、機械加工またはエッチングにより流体通路を形成するものである。本発明の請求項8は、保護層が、スパッタリング法、CVD法または蒸着法によりカーボンを1～10 $\mu$ m被覆形成するものであ

る。本発明の請求項9は、保護層が、スパッタリング法、CVD法または蒸着法により炭化ケイ素を0.05~0.3 $\mu\text{m}$ 被覆形成するものである。本発明の請求項10は、保護層が、メッキ法によりニッケル、クロムまたはスズを5~50 $\mu\text{m}$ 被覆形成するものである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の一実施形態について説明する。図1は本発明の一実施形態を示すセパレータの断面図である。図中符号10はセパレータであり、このセパレータ10は、アルミニウム合

金またはマグネシウム合金製の板状の基板11の一方の表面に、酸化剤ガス用の流通溝（流体通路）12が多数所定間隔をあけた状態で形成されているとともに、上記基板11の他方の表面に、燃料ガス用の流通溝（流体通路）13が、上記各流通溝12に直交する方向に沿って、多数形成されているものである。また、上記基板11の両面には、導電性および耐食性に優れた保護層14が形成されている。

【0007】上記基板11に使用するアルミニウム合金としては、板として使用する場合、JIS H 4000に規定されている合金番号5000番台、主に5052、5454が、かつダイカストとして使用する場合、JIS H 5302に規定されている記号ADC10かADC12が挙げられ、また、マグネシウム合金としては、板として使用する場合、JIS H 4201に規定されている1種、4種、5種、7種が、かつダイカストとして使用する場合、JIS H 5303に規定されている記号MD1A、MD1B、MD1Dが挙げられる。また、上記保護層14としては、カーボンからなり、上記保護層14の厚さが1~10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは2~3 $\mu\text{m}$ であるもの、または、炭化ケイ素（SiC）からなり、上記保護層14の厚さが0.05~0.3 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.08~0.12 $\mu\text{m}$ であるもの、あるいは、ニッケル、クロムまたはスズからなり、上記保護層14の厚さが5~50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは8~12 $\mu\text{m}$ であるものが適宜採用される。

【0008】上記のように構成された燃料電池用セパレータ10を製造するには、まず、アルミニウム合金またはマグネシウム合金を用いて、ダイカスト法により両面に流通溝12、13を有する基板11を一体的に成形する。なお、アルミニウム合金またはマグネシウム合金製の基板11に機械加工あるいはエッチングにより流通溝12、13を形成してもよい。また、マグネシウム合金の場合には、チクソモールディング法により、両面に流通溝12、13を有する基板11を成形してもよい。

【0009】次いで、上記流通溝12、13を有する基板11の両面に、保護層14を被覆形成する。この保護層14がカーボン、または炭化ケイ素の場合には、スパッタリング法またはCVD法により所定厚の保護層14を形成する。なお、この場合には、蒸着法を用いてもよ

い。また、保護層14がニッケル、クロムまたはスズの場合には、無電解メッキ法、または電気メッキ法を用いて所定厚の保護層14を形成する。この場合、基板11の表面には凹凸があるので、均一に保護層14を形成するには、ニッケルまたはスズの無電解メッキ法を用いるのが望ましい。

【0010】このようにして形成されたセパレータ10は、従来同様、例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸などのイオン交換膜からなる固体高分子の電解質の両面に白金電極を介して配置され、かつ両流通溝12、13にそれぞれ酸化剤としての空気（酸素）および燃料としての水素を流通させることにより使用される。この場合、上記電解質における反応により、電気が発生するとともに、水蒸気が空気極側の流通溝12内に生じる。

【0011】上記のように構成された固体高分子型燃料電池を使用するに際して、アルミニウム合金またはマグネシウム合金製の基板11の両面には、耐食性および導電性に優れた保護層14が形成されているから、基板11が腐食することがなく、導電性が悪化することがない。したがって、アルミニウム合金またはマグネシウム合金を基板11に用いることにより、軽量化を図れ、かつ十分な機械的強度を確保しつつ、基板11の表面に形成した保護層14によって、基板11の耐食性を大幅に向上させることにより、長期間にわたる安定的な運用を図ることができる。

【0012】なお、本実施形態においては、流体通路として上記基板11の両面にそれぞれ流通溝12、13を互いに直交する方向に形成した構成で説明したが、これに限らず、基板11の両面にそれぞれ格子状に交差する縦溝および横溝を形成することにより、電解質と空気（酸素）および水素との接触面積を大きくして、反応を促進するようにしてもよい。

#### 【0013】

【発明の効果】本発明の請求項1は、基板の表面に流体通路を有してなる燃料電池用セパレータであって、アルミニウム合金またはマグネシウム合金からなる基板の表面に保護層が形成されたものであるから、この保護層によって、燃料電池の作動環境下においても、腐食することがなく、基板の表面が確実に保護されることにより、軽量化で車載用として最適上に、十分な機械的強度を確保することができ、割れ等の損傷を生じることがなく、しかも導電性とともに耐食性に優れ、長期間にわたって安定して使用することができる。本発明の請求項2は、保護層が酸化剤の流体通路側の表面に形成されたものであるから、酸化剤の流体通路側で生じる水蒸気雰囲気において、上記保護層が基板の表面を円滑に保護することにより、十分な導電性が確保できるとともに、基板が腐食することがなく、セパレータを健全な状態に保持することができる。本発明の請求項3は、保護層がカーボン

からなり、上記保護層の厚さが1～10 $\mu$ mであるものであるから、1～10 $\mu$ mのカーボンの保護層によって、基板の表面を被覆することにより、十分な耐食性および導電性を付与することができる。本発明の請求項4は、保護層が炭化ケイ素からなり、上記保護層の厚さが0.05～0.3 $\mu$ mであるものであるから、0.05～0.3 $\mu$ mの炭化ケイ素の保護層によって、確実に基板の表面を保護することができる。本発明の請求項5は、保護層がニッケル、クロムまたはスズからなり、上記保護層の厚さが5～50 $\mu$ mであるものであるから、5～50 $\mu$ mのニッケル、クロムまたはスズの保護層によって、導電性を確保しつつ基板の腐食を防止することができる。本発明の請求項6は、基板の表面に流体通路を有してなる燃料電池用セパレータの製造方法であって、アルミニウム合金またはマグネシウム合金からなる基板の表面に保護層を形成するものであるから、この保護層によって、アルミニウム合金またはマグネシウム合金製の基板を水蒸気雰囲気から保護することにより、セパレータの寿命を大幅に延ばすことができるとともに、軽量でかつ十分な機械的強度を有する高品質の製品を容易に製造することができる。本発明の請求項7は、基板が、アルミニウム合金またはマグネシウム合金にダイカスト法、機械加工またはエッチングにより流体通路を形成するものであるから、アルミニウム合金またはマグネシウム合金製の基板に流体通路を形成する場合に、ダイカスト法によって、基板ごと一体成形するか、あるいは

機械加工またはエッチングによって、基板の表面に流体通路を加工することにより、円滑に流体通路を有する基板を製作することができる。本発明の請求項8は、保護層が、スパッタリング法、CVD法または蒸着法によりカーボンを1～10 $\mu$ m被覆形成するものであるから、スパッタリング法、CVD法または蒸着法によって、基板の表面に1～10 $\mu$ mのカーボン薄膜層を確実に形成することができる。本発明の請求項9は、保護層が、スパッタリング法、CVD法または蒸着法により炭化ケイ素を0.05～0.3 $\mu$ m被覆形成するものであるから、スパッタリング法、CVD法または蒸着法を用いることで、容易に0.05～0.3 $\mu$ mの炭化ケイ素薄膜層を基板表面に形成することができる。本発明の請求項10は、保護層が、メッキ法によりニッケル、クロムまたはスズを5～50 $\mu$ m被覆形成するものであるから、5～50 $\mu$ mのニッケル、クロムまたはスズメッキ層を基板の表面に簡単に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

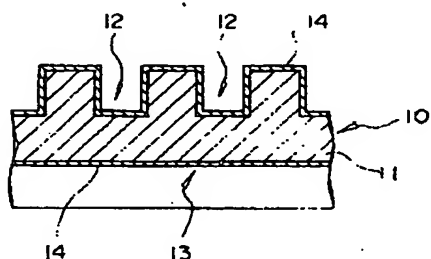
【図1】 本発明の一実施形態を示すセパレータの断面図である。

【図2】 従来の燃料電池の分解斜視図である。

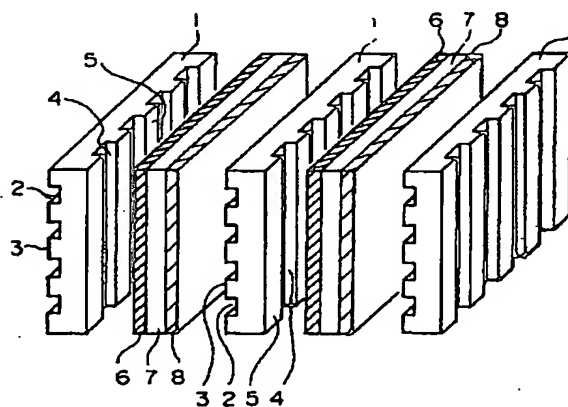
【符号の説明】

- 10 セパレータ
- 11 基板
- 12、13 流通溝（流体通路）
- 14 保護層

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成10年9月2日（1998. 9. 2）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項7】 基板が、アルミニウム合金またはマグネ

シウム合金にダイカスト法、機械加工またはエッチングにより、あるいはマグネシウム合金にチクソモールディング法により流体通路を形成することを特徴とする請求項6記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1は、基板の表面に流体通路を有してなる燃料電池用セパレータであって、アルミニウム合金またはマグネシウム合金からなる基板の表面に保護層が形成されたものである。本発明の請求項2は、保護層が酸化剤の流体通路側の表面に形成されたものである。本発明の請求項3は、保護層がカーボンからなり、上記保護層の厚さが1～10 $\mu$ mであるものである。本発明の請求項4は、保護層が炭化ケイ素からなり、上記保護層の厚さが0.05～0.3 $\mu$ mである。本発明の請求項5は、保護層がニッケル、クロムまたはスズからなり、上記保護層の厚さが5～50 $\mu$ mである。本発明の請求項6は、基板の表面に流体通路を有してなる燃料電池用セパレータの製造方法であって、アルミニウム合金またはマグネシウム合金からなる基板の表面に保護層を形成するものである。本発明の請求項7は、基板が、アルミニウム合金またはマグネシウム合金にダイカスト法、機械加工またはエッチングにより、あるいはマグネシウム合金にチクソモールドイング法により流体通路を形成するものである。本発明の請求項8は、保護層が、スパッタリング法、CVD法または蒸着法によりカーボンを1～10 $\mu$ m被覆形成するものである。本発明の請求項9は、保護層が、スパッタリング法、CVD法または蒸着法により炭化ケイ素を0.05～0.3 $\mu$ m被覆形成するものである。本発明の請求項10は、保護層が、メッキ法によりニッケル、クロムまたはスズを5～50 $\mu$ m被覆形成するものである。

## 【手続補正3】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0013

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0013】

【発明の効果】本発明の請求項1は、基板の表面に流体通路を有してなる燃料電池用セパレータであって、アルミニウム合金またはマグネシウム合金からなる基板の表面に保護層が形成されたものであるから、この保護層によって、燃料電池の作動環境下においても、腐食することがなく、基板の表面が確実に保護されることにより、軽量で車載用として最適な上に、十分な機械的強度を確保することができ、割れ等の損傷を生じることがなく、しかも導電性とともな耐食性に優れ、長期間にわたって安定して使用することができる。本発明の請求項2は、保護層が酸化剤の流体通路側の表面に形成されたものであるから、酸化剤の流体通路側で生じる水蒸気雰囲気において、上記保護層が基板の表面を円滑に保護することにより、十分な導電性が確保できるとともに、基板が腐

食することがなく、セパレータを健全な状態に保持することができる。本発明の請求項3は、保護層がカーボンからなり、上記保護層の厚さが1～10 $\mu$ mであるものであるから、1～10 $\mu$ mのカーボンの保護層によって、基板の表面を被覆することにより、十分な耐食性および導電性を付与することができる。本発明の請求項4は、保護層が炭化ケイ素からなり、上記保護層の厚さが0.05～0.3 $\mu$ mであるものであるから、0.05～0.3 $\mu$ mの炭化ケイ素の保護層によって、確実に基板の表面を保護することができる。本発明の請求項5は、保護層がニッケル、クロムまたはスズからなり、上記保護層の厚さが5～50 $\mu$ mであるものであるから、5～50 $\mu$ mのニッケル、クロムまたはスズの保護層によって、導電性を確保しつつ基板の腐食を防止することができる。本発明の請求項6は、基板の表面に流体通路を有してなる燃料電池用セパレータの製造方法であって、アルミニウム合金またはマグネシウム合金からなる基板の表面に保護層を形成するものであるから、この保護層によって、アルミニウム合金またはマグネシウム合金製の基板を水蒸気雰囲気から保護することにより、セパレータの寿命を大幅に延ばすことができるとともに、軽量でかつ十分な機械的強度を有する高品質の製品を容易に製造することができる。本発明の請求項7は、基板が、アルミニウム合金またはマグネシウム合金にダイカスト法、機械加工またはエッチングにより、あるいはマグネシウム合金にチクソモールドイング法により流体通路を形成するものであるから、アルミニウム合金またはマグネシウム合金製の基板に流体通路を形成する場合に、ダイカスト法によって、基板ごと一体成形するか、あるいは機械加工またはエッチングによって、基板の表面に流体通路を加工するか、さらに、マグネシウム合金にチクソモールドイング法によって、流体通路を成形することにより、円滑に流体通路を有する基板を製作することができる。本発明の請求項8は、保護層が、スパッタリング法、CVD法または蒸着法によりカーボンを1～10 $\mu$ m被覆形成するものであるから、スパッタリング法、CVD法または蒸着法によって、基板の表面に1～10 $\mu$ mのカーボン薄膜層を確実に形成することができる。本発明の請求項9は、保護層が、スパッタリング法、CVD法または蒸着法により炭化ケイ素を0.05～0.3 $\mu$ m被覆形成するものであるから、スパッタリング法、CVD法または蒸着法を用いることで、容易に0.05～0.3 $\mu$ mの炭化ケイ素薄膜層を基板表面に形成することができる。本発明の請求項10は、保護層が、メッキ法によりニッケル、クロムまたはスズを5～50 $\mu$ m被覆形成するものであるから、5～50 $\mu$ mのニッケル、クロムまたはスズメッキ層を基板の表面に簡単に形成することができる。